

明 細 書

接着剤組成物及びそれを用いた光ディスク

技術分野

- [0001] 本発明は、光ディスク基板の貼り合わせに適した紫外線硬化型樹脂組成物からなる接着剤組成物に関し、特にDVDに使用される2枚の光ディスク基板を接着するのに有用である。また、本発明は、該接着剤組成物を用いて、貼り合わされた光ディスクにも関する。

背景技術

- [0002] 現在、実用化されているDVDは、ディスク製造時から映画等の情報が記録済みであるDVD-ROM、製造時には情報が記録されておらず、色素記録層又は無機記録層に消費者自らが情報を記録するブランクDVDに大きく分けられる。DVD-ROMは情報が基板に記録されており、次のような種類がある。片面読込みで記録層が一層の記録容量およそ5ギガバイトのDVD-5、片面読込みで記録層が二層の記録容量およそ9ギガバイトのDVD-9、両面読込みで記録層が二層の記録容量およそ10ギガバイトのDVD-10、及び両面読込みで記録層が四層の記録容量およそ18ギガバイトのDVD-18等がある。現在、約2時間半の映画を収録できる記録容量を持つことからDVD-9が現在の主流となっている。DVD-9は、片面読込み二層式であるので全反射膜と半透明反射膜を用いるが、全反射膜としてアルミニウム合金を用い、半透明反射膜として金を用いたものが主流である。半透明反射膜は全反射膜と異なりレーザーを透過させなければならぬため薄膜化されなければならないが、薄膜化が容易で比較的安定な物質である金が従来用いられてきた。
- [0003] しかしながら金は高価な材料であるため、半透明反射膜用材料は、金からシリコンやシリコン化合物、更に銀または銀合金へと移行してきている。また、現在、記録容量を更に高めるために青色レーザー使用の検討が進んでいる。従来の赤色レーザーを使用する光ディスクでは半透明反射膜用材料としては金、シリコン、シリコン化合物、銀または銀合金のいずれであってもレーザーの透過性に問題はなかったのに対し、青色レーザーではその波長が400nm付近であり、該波長の光の透過性のよい

半透明反射膜用材料としては銀または銀合金に限られる。しかしこれらのものは金よりも酸化を受けやすく不安定であるという欠点がある。銀または銀合金の薄膜を半透明反射膜に使用した光ディスクを、従来の貼り合わせ光ディスク用樹脂組成物で接着した場合には、従来の金を半透明反射膜材料とした貼り合わせ光ディスクと同等の耐久性が得られない。そのため耐久性において満足できる接着用樹脂組成物の提供が求められている。

[0004] 一方、ブランクDVDの分野には、DVD-R、DVD+R、DVD-RW、DVD+RW、DVD-RAM等多くのフォーマットが存在している。現在主流のDVD-R、DVD-RAM、DVD+R、DVD+RWは片面一層タイプであり、ポリカーボネート基板と、記録層及び反射膜層を備えた基板とを貼り合わせたものが用いられる。反射膜層の材料としては、反射率が高い銀または銀合金をある程度の厚さ(例えば10〜200nm)にして使用されている。また、新しいフォーマットにはDVD-9と同様に半透明反射膜と全反射膜層の2層をもつタイプがあり、反射膜層の材料としては、反射率が高い銀または銀合金が使用されている。しかし、銀または銀合金は酸化されやすいため保護コート进行なければならない。保護コートを設けることにより高い耐久性が得られるが、反面、光ディスクの生産効率の低下、生産コストの上昇、歩留まりの低下等を招くことが問題となっている。保護コートを設けずに同等の耐久性が得られる接着用樹脂組成物の開発が望まれている。

[0005] 特許文献1には、脂環式構造を有する(メタ)アクリレートを主成分とする光ディスク用紫外線硬化型接着剤組成物が記載されており、銀や銀合金の半透明反射膜を使用した貼り合わせ光ディスクでの酸化などの化学変化に対する耐久性が改善されることが示されている。しかしながら、脂環式構造を有する(メタ)アクリレートを主成分とする光ディスク用紫外線硬化型接着剤では、該半透明反射膜及び／または全反射膜と接着剤硬化物との密着性が弱いという問題があった。

[0006] 特許文献1:特開2001-167478号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、銀または銀合金等からなる全反射膜または半透明反射膜を有する貼り

合わせ光ディスクにおいて、従来の金半透明反射膜を使用した貼り合わせ光ディスクと同等の高い耐久性を付与でき、更に反射膜及びポリカーボネート基板の両者と接着剤層(接着剤硬化物)との密着性に優れた接着用樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、銀または銀合金等からなる全反射膜または半透明反射膜を有する貼り合わせ光ディスクにおいても、耐久性と密着性に優れる接着用組成物を見出し、本発明を完成した。

[0009] 即ち、本発明は、

(1)ビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート(A)、環状エーテル構造を有するジ(メタ)アクリレート化合物(B)及び光重合開始剤(C)を含有する接着剤組成物；
(2)更に、リン酸(メタ)アクリレート化合物(D)を含有する上記(1)記載の接着剤組成物。；

[0010] (3)更に、ウレタン(メタ)アクリレート(E)を含有する上記(1)記載の接着剤組成物；
(4)ビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート(A)、環状エーテル構造を有するジ(メタ)アクリレート化合物(B)、光重合開始剤(C)、リン酸(メタ)アクリレート化合物(D)及びウレタン(メタ)アクリレート(E)を含有する上記(1)記載の接着剤組成物；

[0011] (5)接着剤組成物全体に対して、重量%で

ビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート(A)：1～70%

環状エーテル構造を有するジ(メタ)アクリレート化合物(B)：5～75%

光重合開始剤(C)：0.05～20%及び

その他成分：残部

を含有する上記(1)記載の接着剤組成物；

(6)環状エーテル構造を有するジ(メタ)アクリレート化合物(B)が、ヒドロキシ置換を有してもよい炭素数4～10の3級アルデヒド変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレートである上記(1)記載の接着剤組成物；

(7)環状エーテル構造を有するジ(メタ)アクリレート化合物(B)が、ヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレートである上記(6)記載の接着

剤組成物。

(8) 2枚の光ディスク基板が上記(1)～(7)記載のいずれか1項に記載の接着剤組成物の硬化物により接着されている貼り合わせ光ディスク；

(9) 光ディスク基板が、少なくとも、そのいずれか一方が銀または銀合金の全反射膜または半透明反射膜を有する光ディスク基板である上記(8)記載の記載の貼り合わせ光ディスク；

に関する。

発明の効果

- [0012] 本発明組成物(紫外線硬化型樹脂組成物)を用いて光ディスク基板を接着することにより、銀または銀合金の半透明反射膜または全反射膜を使用した貼り合わせ光ディスクにおいて、金を半透明反射膜とした従来の貼り合わせ光ディスクと同等の高い耐久性を得ることができ、更に半透明反射膜または全反射膜と接着剤硬化物との高い密着強度を得ることができる。また、DVD-R、DVD+R、DVD-RW、DVD+RW、DVD-RAM等のブランクDVDのうち、反射膜に銀または銀合金を使用したブランクDVDにおいて、保護コート使用時と同等の高い耐久性を得ることができ、更に金属反射膜と接着剤硬化物、及びポリカーボネート基板と接着剤硬化物との高い密着強度を得ることができる。高い密着強度によりDVDを繰り返し使用しても貼り合わせた光ディスクがはがれない。

発明を実施するための最良の形態

- [0013] 本発明の接着剤組成物は、光ディスク貼り合わせ用に適するもので、通常、光、特に紫外線で硬化する紫外線硬化型樹脂組成物である。従って以下において本発明の接着剤組成物を本発明の紫外線硬化型樹脂組成物として記載する場合もある。該組成物は少なくともビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート(A)、環状エーテル構造を有するジ(メタ)アクリレート(B)及び光重合開始剤(C)の三者を含有することを特徴とする。なお、本発明において、例えばビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート又は(メタ)アクリル酸等で使用される「(メタ)アクリレート」「(メタ)アクリル酸」等は、何れもメタクリレート及びアクリレート若しくはメタクリル酸及びアクリル酸のいずれか一方若しくは両者を意味する。

[0014] 本発明においてビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート(A)は、硬化速度の向上や硬化物の硬度を向上させる機能がある。

本発明の組成物に含有されるビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート(A)としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂等と(メタ)アクリル酸との反応、例えば後記のような条件の反応によって得られるエポキシ(メタ)アクリレートが挙げられる。該ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂であれば何れも使用しうるが、好ましいものとしては例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(例えば、ジャパンエポキシレジン社製エピコート802、1001、1004(商品名)等)またはビスフェノールF型エポキシ樹脂(例えば、ジャパンエポキシレジン社製エピコート4001P、4002P、4003P(商品名)等)等が挙げられる。ビスフェノールA型エポキシ樹脂がより好ましい。なお、(A)成分におけるビスフェノール型エポキシ樹脂は、その変性体若しくは水添体等は含まず、該変性体若しくは水添体等は後記する(B-1)成分に含まれる。

好ましいビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート(A)は次のようにして得ることができる。

ビスフェノール型エポキシ樹脂等と(メタ)アクリル酸とを、ビスフェノール型エポキシ樹脂(グリシジルエーテル型エポキシ化合物)のエポキシ基1当量に対して、(メタ)アクリル酸を0.9〜1.5モル、より好ましくは0.95〜1.1モルの比率で反応させる。反応温度は80〜120℃が好ましく、反応時間は10〜35時間程度である。反応を促進させるために、例えば、トリフェニルフォスフィン、トリエタノールアミン、テトラエチルアンモニウムクロライド等の触媒を使用するのが好ましい。また、反応中、重合を防止するために重合禁止剤(例えば、パラメキシフェノール、メチルヒドロキノン等)を使用することもできる。

ビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート(A)は1種または2種以上を任意の割合で混合使用することができる。ビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート(A)の含有量は通常本発明組成物全体に対して、1〜70重量%、好ましくは5〜40重量%、より好ましくは10〜40重量%である。ビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート(A)の分子量としては500〜10000が好ましい。

- [0015] 本発明の組成物に含有される環状エーテル構造を有するジ(メタ)アクリレート(B)としては、例えば1〜複数個、好ましくは1〜4、より好ましくは1〜2の酸素原子を含有する脂環式部分構造をもつジ(メタ)アクリレートであり、好ましくは3〜8員環、より好ましくは5〜6員環の環状エーテル構造を含むジ(メタ)アクリレートである。該ジ(メタ)アクリレートは環状エーテル部位の効果により、銀、銀合金またはアルミニウム等の金属反射膜と接着剤硬化物、及びポリカーボネート基板と接着剤硬化物との密着性を向上させる機能がある。
- [0016] 環状エーテル構造を有するジ(メタ)アクリレート(B)としては、ヒドロキシ置換(C4〜C10)3級アルデヒド変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート若しくはその変性物、具体的には、ヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート(例えば、日本化薬(株)社製KAYARAD R-604)若しくはその変性物(例えば、カプロラクトン変性ヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート等)、またはスピログリコールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。好ましくはヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレートである。
- [0017] これら(B)成分は、1種または2種以上を任意の割合で混合使用することができる。(B)成分の含有量は本発明組成物全体に対して、通常5〜75重量%(以下特に断りのない限り%は重量%を表す)、好ましくは10〜60%若しくは70%、より好ましくは35〜65%である。
- [0018] 本発明の紫外線硬化型樹脂組成物には、前記(B)成分、後記する(D)成分及び(E)成分以外の(メタ)アクリレートモノマー(B-1)(場合によりその他アクリレートと略称する)を加えることができる。(B-1)成分としては例えばヒドロキシ基又はアルコキシ基等の置換基を有してもよい炭素数1〜15のアルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル等の単官能若しくは多官能モノマーが挙げられる。具体的には、単官能モノマーとしては例えば、トリシクロデカン(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエンオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロ

フルフリル(メタ)アクリレート、モルフォリン(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、アテアリル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0019] また、(B-1)成分として、分子中に2個以上の(メタ)アクリレート基を有する多官能(メタ)アクリレートモノマーとしては例えば、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノールジ(メタ)アクリレート、シクロヘキサン-1, 3-ジメタノールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート(例えば、日本化薬(株)社製、KAYARAD R-684、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート等)、水添ビスフェノールAポリエトキシジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAポリプロポキシジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールFポリエトキシジ(メタ)アクリレート、シクロヘキサン-1, 4ジメタノールのポリエトキシジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAの ϵ -カプロラクトン付加物のジ(メタ)アクリレート、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノールの ϵ -カプロラクトン付加物のジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテルのジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテルのジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテルのジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテルのジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリス[(メタ)アクリロキシエチル]イソシアヌレート、エチレンオキシド変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0020] これら(メタ)アクリレートモノマー(B-1)は1種または2種以上を任意の割合で混合使用することができる。該(メタ)アクリレートモノマー(B-1)の含有量は本発明組成物全体に対して、通常0-85%、好ましくは0-60%、より好ましくは0-40%である。場合により10-60%が好ましい。

[0021] 本発明の組成物に含有される光重合開始剤(C)としては、1-ヒドロキシシクロヘキ

シルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オンまたは2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノンが好ましく、1種または2種以上を任意の割合で混合使用することができる。光重合開始剤(C)の含有量は本発明組成物全体に対して、通常0.5〜20%、好ましくは1〜10%である。

[0022] また、本発明では必要に応じて、その他の光重合開始剤を併用してもよい。好ましいものとしては次のものを挙げることができる。例えば、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフオスフィンオキシドまたはビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド等が挙げられる。これらの光重合開始剤は、1種または2種以上を任意の割合で混合使用することができる。その含有量は本発明組成物全体に対して、通常0〜5%、場合により0.005〜5%、好ましくは0〜5%、場合により0.01〜3%である。

[0023] 更に、光重合開始助剤となりうるアミン類等を上記の光重合開始剤と併用することもできる。使用しうるアミン類等としては、安息香酸2-ジメチルアミノエチルエステル、ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルまたはp-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等が挙げられる。該アミン類等の光重合開始助剤を使用する場合、その含有量は本発明組成物全体に対して、通常0〜5%、場合により0.005〜5%、好ましくは0〜3%、場合により0.01〜3%である。

[0024] 本発明の紫外線硬化型樹脂組成物には必要によりリン酸(メタ)アクリレート化合物(D)を加えることができる。リン酸(メタ)アクリレート化合物(D)は、アルミニウム、銀または銀合金と接着剤硬化物との接着性を向上させるが、金属膜を腐食させる恐れがあるのでその使用量には注意が必要である。

[0025] 本発明の組成物に含有し得るリン酸(メタ)アクリレート化合物(D)としては、リン酸エステル骨格を有する(メタ)アクリレートであれば、モノエステル、ジエステルあるいはトリエステル等特に限定されない。例えば、好ましいものとしては、C1〜C3アルキ

レンオキシド変性C6ーC10アリアルオキシ若しくはC1ーC10アルコキシリン酸モノ、ジ若しくはトリ(メタ)アクリレート、例えばエチレンオキシド変性フェノキシリン酸(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ブトキシリン酸(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性オクチルオキシリン酸(メタ)アクリレート、C1ーC3アルキレンオキシド変性リン酸モノ、ジ又はトリ(メタ)アクリレート、例えばエチレンオキシド変性リン酸ジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸トリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらのなかではC1ーC3アルキレンオキシド変性リン酸モノ、ジ又はトリ(メタ)アクリレートが好ましい。C1ーC3アルキレンオキシド変性リン酸ジ(メタ)アクリレートはより好ましい。リン酸(メタ)アクリレート(D)は1種または2種以上を任意の割合で混合使用することができる。リン酸(メタ)アクリレート化合物(D)の含有量は本発明組成物全体に対して、0ー5%、場合により0.005ー5%、好ましくは0ー3%、場合により0.05ー3%である。

[0026] 本発明組成物には必要によりウレタン(メタ)アクリレート(E)を加えることができる。ウレタン(メタ)アクリレート(E)は、密着性を更に向上させると共に接着剤硬化膜の柔軟性を向上させる。従って(E)成分を含有させることにより、得られた貼り合わせ光ディスクの反りを少なくすることができる。本発明におけるウレタン(メタ)アクリレート(E)は、多価アルコール、有機ポリイソシアネート及びヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物を反応させることによって得られる。

[0027] 多価アルコールとしては、例えば、ネオペンチルグリコール、3ーメチルー1, 5ーペンタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4ーブタンジオール及び1, 6ーヘキサジオール等のC1ーC10アルキレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリシクロデカンジメチロール、ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン等の脂肪族ポリオール、好ましくはC1ーC15より好ましくはC2ーC12脂肪族ポリオール、これら脂肪族ポリオールと多塩基酸、好ましくはC3ーC12の多塩基酸(例えば、コハク酸、フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、テトラヒドロ無水フタル酸等)との反応によって得られるポリエステルポリオール、前記脂肪族ポリオールとεーカプロラクトンとの反応によって得られるカプロラクトンアルコール、前記脂肪族ポリオールとカーボネートとの反応によって得ら

れるポリカーボネートポリオール(例えば、1, 6-ヘキサンジオールとジフェニルカーボネートとの反応によって得られるポリカーボネートジオール等)、またはポリエーテルポリオール(例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコール、好ましくはポリC1-C6アルキレングリコール、エチレンオキシド変性ビスフェノールA等)等が挙げられる。

- [0028] 有機ポリイソシアネートとしては、例えば炭素数1-20好ましくはC6-C15の炭化水素残基にイソシアネート基が2以上、好ましくは2-4個のイソシアネート基が結合した化合物が挙げられ、具体的にはイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートまたはジシクロペンタニルジイソシアネート等が挙げられる。
- [0029] ヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物としては、例えばヒドロキシ置換C1-C15炭化水素(メタ)アクリレート、好ましくはヒドロキシ置換C2-C10炭化水素(メタ)アクリレート、具体的には、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ジメチロールシクロヘキシルモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシカプロラクトン(メタ)アクリレート等が挙げられる。
- [0030] ウレタン(メタ)アクリレート(E)は以下の反応により得られる。即ち、多価アルコールに有機ポリイソシアネートを、水酸基1当量あたりイソシアネート基が好ましくは1. 1-2. 0当量になるように混合し、反応温度を好ましくは70-90℃で反応させ、ウレタンオリゴマーを製造する。次いで得られたウレタンオリゴマーのイソシアネート基1当量あたり、水酸基が好ましくは1-1. 5当量となるようにヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物を混合し、好ましくは70-90℃で反応させると目的とするウレタン(メタ)アクリレート(E)が得られる。
- [0031] ウレタン(メタ)アクリレート(E)は1種または2種以上を任意割合で混合使用することができる。ウレタン(メタ)アクリレート(E)の含有量は本発明組成物全体に対して、0-50%、場合により1-50%、好ましくは0-40%、場合により5-40%である。ウレタン(メタ)アクリレート(E)の分子量としては400-10000が好ましい。
- [0032] なお、本発明において分子量とは重量平均分子量であり、測定方法は光散乱法による。

- [0033] 本発明組成物には酸化防止剤(F)を加えてもよく、酸化防止剤(F)としては、例えば、ヒンダードフェノール化合物、アミン化合物、イオウ化合物及び／またはリン化合物等を挙げることができる。
- [0034] 酸化防止剤(F)としてのヒンダードフェノール化合物の具体例としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオ-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール ビス[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオール ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2'-チオ-ジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル 3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネート ジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、イソオクチル 3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等を挙げることができる。
- [0035] 酸化防止剤(F)としてのアミン化合物の具体例としては、オクチル化ジフェニルアミン(例えば、4, 4'-ジオクチル-ジフェニルアミン等)、4, 4'-ジクミル-ジフェニルアミン、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンポリマー等を挙げることができる。
- [0036] 酸化防止剤(F)としてのイオウ化合物の具体例としては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2, 4-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール、2, 4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、アデカスタブ AO-412S(旭電化工業(株)社製)等を挙げることができる。
- [0037] 酸化防止剤(F)としてのリン化合物の具体例としては、トリス(ノニル化フェニル)ホスファイト、アデカスタブ PER-4C(旭電化工業(株)社製)、アデカスタブ 260(旭電化工業(株)社製)、アデカスタブ 522A(旭電化工業(株)社製)等を挙げることができる。

[0038] これら酸化防止剤(F)の中で特に好ましいものとしては、ヒンダードフェノール化合物を挙げることができる。これら酸化防止剤は、1種または2種以上を使用することができる。酸化防止剤(F)の含有量は本発明組成物全体に対して、通常0〜10%、場合により0.005〜10%、好ましくは通常0〜5%、場合により0.01〜5%である。

[0039] 更に、その他の添加剤として、本発明組成物にはポリマーとして、ポリエステル系、ポリカーボネート系、ポリアクリル系、ポリウレタン系、ポリビニル系樹脂を加えてもよい。

[0040] また、有機溶剤、シランカップリング剤、重合禁止剤、レベリング剤、帯電防止剤、表面潤滑剤、蛍光増白剤、光安定剤(例えば、ヒンダードアミン化合物等)、充填剤等の添加剤を加えてもよい。これらのその他の添加剤は通常0〜10%程度、好ましくは0〜5%程度である。

好ましい本発明組成物の例を挙げれば、接着剤組成物全体に対して、ビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート(A)、好ましくはビスフェノールA型エポキシ樹脂:1〜70%、好ましくは5〜40%、より好ましくは10〜40%、環状エーテル構造を有するジ(メタ)アクリレート化合物(B)、好ましくは1〜4、より好ましくは1〜2の酸素原子を含有する脂環式部分構造をもつジ(メタ)アクリレートであり、好ましくは3〜8員環、より好ましくは5〜6員環の環状エーテル構造を含むジ(メタ)アクリレート、更に好ましくはヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジアクリレート:5〜75%、好ましくは10〜70%、より好ましくは35〜65%、光重合開始剤(C):0.05〜20%、好ましくは1〜10%及び
その他成分:残部
を含有する組成物を挙げることができる。

上記におけるその他成分としてはリン酸(メタ)アクリレート化合物(D)、ウレタン(メタ)アクリレート(E)、前記(B)成分(D)成分及び(E)成分以外の(メタ)アクリレートモノマー(B-1)(場合によりその他アクリレートと略称する)、酸化防止剤(F)及びその他添加剤などを挙げることができる。これらの中で、リン酸(メタ)アクリレート化合物(D)及びウレタン(メタ)アクリレート(E)を含む組成物が好ましい。また、(B-1)成分を含む組成も好ましい態様の一つである。それらの本発明組成物全体に対しての含有割

合の例を挙げれば下記の通りである。

リン酸(メタ)アクリレート化合物(D)、好ましくはC1ーC3アルキレンオキシド変性リン酸モノ、ジ又はトリ(メタ)アクリレート、より好ましくはC1ーC3アルキレンオキシド変性リン酸ジ(メタ)アクリレート:0ー5%、場合により0.005ー5%、好ましくは0ー3%、場合により0.05ー3%

ウレタン(メタ)アクリレート(E):0ー50%、場合により1ー50%、好ましくは0ー40%、場合により5ー40%

その他アクリレート(B-1)成分:0ー85%、好ましくは0ー60%、より好ましくは0ー40%。

[0041] 本発明組成物は、前記した各成分を常温ー80℃で混合溶解して得ることができ、必要により狭雑物をろ過等の操作により取り除いてもよい。本発明組成物は、塗布性を考えると25℃の粘度が100ー5000mPa・S(B型粘度計により測定)の範囲が好ましい。

[0042] 本発明組成物は、貼り合わせ光ディスク用接着剤、特に貼り合わせ光ディスクの基板の一方または両方が、銀または銀合金の全反射膜または半透明反射膜を有する光ディスク基板を貼り合わせる際に用いる接着剤として好適に使用できる。具体的には、貼り合わせた接着層の膜厚が1ー100 μ mとなるように任意の方法、例えば、スピコート法、2P法、ロールコート法、スクリーン印刷法等で組成物を光ディスク基板に塗工し、2枚の光ディスク基板を重ね合わせた後、片側もしくは両面から紫外ー近紫外(波長250ー400nm付近)等の光線を照射して接着層を硬化させ、接着する。照射量は約50ー1000mJ/cm²が好ましく、特に好ましくは、100ー700mJ/cm²程度である。紫外ー近紫外の光線照射は、紫外ー近紫外の光線を照射するランプであれば光源を問わない。例えば、低圧、高圧若しくは超高压水銀灯、メタルハライドランプ、(パルス)キセノンランプ、または無電極ランプ等が挙げられる。

[0043] 光ディスク基板としては公知のもの、即ち、半透明反射膜として金を使用したもの、シリコン、シリコン化合物、銀及び銀合金を使用したもの等が使用できる。特に本発明組成物は、全反射膜または半透明反射膜として銀または銀合金を使用した貼り合わせ光ディスクに好適に使用できる。

[0044] 本発明には、上記の本発明組成物の硬化物により接着されている貼り合わせ光ディスクも含まれる。特に光ディスク基板の少なくとも一方が銀または銀合金の全反射膜または半透明反射膜を有する光ディスク基板が本発明組成物の硬化物により接着されている貼り合わせ光ディスクも含まれる。該光ディスクはDVD-ROM (DVD-5、DVD-10、DVD-9、DVD-14、DVD-18)、DVD-R、DVD+R、DVD-RW、DVD+RW、DVD-RAM、DVD-R片面2層方式、DVD+R片面2層方式、DVD-RW片面2層方式、DVD+R片面2層方式等のDVD等を使用される。

[0045] 実施例

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら制限されるものではない。なお、特に断りのない限り実施例及び表中の部は重量部である。

実施例 1

[0046] 攪拌機、温度計を備えた反応容器にビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート(EPA-37) (A) 30部、ヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジアクリレート(R-604) (B) 60部、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン(イルガキュアー651) (C) 9部、ジシクロペンタジエンオキシエチルアクリレート(FA-512A) (B-1) 30部、エチレンオキシド変性リン酸ジメタクリレート(PM-2) (D) 0. 1部、ポリエーテル系ウレタンアクリレート(UA-732) (E) 5部を60℃で1時間混合溶解し、本発明組成物を作製した。このとき、本発明組成物の粘度は25℃で500mPa・s (B型粘度計で測定) であった。

この組成物を用いて下記1〜4の工程により2枚の光ディスク基板を接着し、DVD-9タイプの貼り合せ光ディスクを作製した(必要に応じて記録情報のピットが形成されている基板を使用した)。また、同様にこの組成物を用いて下記5〜8の工程により2枚の光ディスク基板を接着し、DVD+Rタイプの貼り合せ光ディスクを作製した。

[0047] 1. 0. 6mm厚ポリカーボネート(以下PCと記す) 基板に、平均10nmの膜厚になるよう銀合金(ターゲットテクノロジー社製銀合金TTP-55A)を蒸着(以下スパッタと記す)し、銀合金半透明反射膜基板(DVD基板)を作製した。

また、アルミニウム合金全反射膜基板(DVD基板)は、0. 6mm厚PC基板に平均4

5nmの膜厚になるようアルミニウム合金(ユナクシス社製)をスパッタすることにより作製した。

2. 上記で得られた全反射膜DVD基板内円周上に沿って、接着剤組成物(紫外線硬化型樹脂組成物)2.5gで円を描いた。

3. また、上記1で得られた半透明反射膜DVD基板を、スパッタ面が下になるように上記2のアルミニウム合金基板上(スパッタ面が上)に乗せ、2000rpmの速度で4秒間スピコートし、銀合金半透明反射膜とアルミニウム合金間の樹脂組成物膜厚が45から65 μ mになるように重ね合わせた。装置はオリジン社製を使用した。

4. 上下2機のキセノンフラッシュランプを使用し、上側ランプ1800Vで8ショット照射し、下側ランプ1600Vで4ショット照射して樹脂組成物を硬化し、ディスク基板を接着させ、DVD-9タイプの貼り合せ光ディスクを得た。なお、DVDディスクの向きは上側が銀合金半透明反射膜、下側がアルミニウム合金全反射膜である。

[0048] 5. DVD+Rタイプの貼り合せ光ディスクを作成するため、DVD+R用のピットが形成されている0.6mm厚PC基板にアゾ色素記録層をスピコート法により作成し、80°Cで15分間乾燥させた後、平均100nmの膜厚になるよう銀(ユナクシス社製)をスパッタし、銀反射膜基板を作製した。

6. 銀反射膜基板内円周上に沿って、接着剤組成物(紫外線硬化型樹脂組成物)接着剤2.5gで円を描いた。

7. 0.6mmPC基板を、上記6で得た銀反射膜基板上(スパッタ面が上)に乗せ、3000rpmの速度で4秒間スピコートし、PC基板と銀反射膜間の樹脂組成物膜厚が35から55 μ mになるように重ね合わせた。装置はオリジン社製を使用した。

8. キセノンフラッシュランプを使用し、上側から1800Vで、8ショット照射して樹脂組成物を硬化し、ディスク基板を接着させ、DVD+Rタイプの貼り合せ光ディスクを得た。なお、DVDディスクの向きは上側がPC基板、下側が銀反射膜基板である。

9. 上記5-8により作成した、DVD+R基板に、PLEXSTAR社製ドライブ(型式:PX-708A)により8倍速の書き込み速度で、約4.7ギガバイトの信号を記録した。

実施例 2

[0049] ビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート(EPA-37)(A)30部、ヒドロキ

シピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジアクリレート(R-604) (B) 60部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(イルガキュアー184) (C) 9部、ジシクロペンタジエンオキシエチルアクリレート(FA-512A) (B-1) 30部、エチレンオキシド変性リン酸ジメタクリレート(PM-2) (D) 0. 1部、ポリエーテル系ウレタンアクリレート(UA-732) (E) 5部を用いる以外は実施例1と同様にして、表1の本発明組成物を作製し、続いて実施例1と同様にして、貼り合せ光ディスクを作製した。

実施例 3

[0050] ビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート(EPA-37) (A) 10部、ヒドロキシシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジアクリレート(R-604) (B) 50部、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン(イルガキュアー651) (C) 7部、エチレンオキシド変性リン酸ジメタクリレート(PM-2) (D) 0. 1部、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート(M-315) (B-1) 10部、EO(エチレンオキシド)変性ビスフェノールAジアクリレート(R-551) 10部、ポリエーテル系ウレタンアクリレート(UA-732) (E) 5部を使用する以外は実施例1と同様にして、表1の本発明組成物を作製し、続いて実施例1と同様にして、貼り合せ光ディスクを作製した。

実施例 4

[0051] ビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート(EPA-37) (A) 30部、ヒドロキシシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジアクリレート(R-604) (B) 60部、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン(イルガキュアー907) (C) 9部、エチレンオキシド変性リン酸ジメタクリレート(PM-2) (D) 0. 1部、ポリエーテル系ウレタンアクリレート(UA-732) (E) 5部を使用する以外は実施例1と同様にして、表1の本発明組成物を作製し、続いて実施例1と同様にして、貼り合せ光ディスクを作製した。

比較例1

[0052] ビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート(EPA-37) (A) 30部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(イルガキュアー184) (C) 9部、ジシクロペンタジエンオキシエチルアクリレート(FA-512A) (B-1) 30部、エチレンオキシド変性リン酸ジメタクリレート(PM-2) (D) 0. 1部、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート(R

ー684) (B-1) 60部を用いる以外は 実施例1とほぼ同様にして、表1の環状エーテル構造を有するジ(メタ)アクリレート化合物(B)を含まず、脂環式構造を有する(メタ)アクリレート化合物(トリシクロデカンジメチロールジアクリレート:R-684)を含む比較例組成物を作製し、続いて実施例1と同様に貼り合せ光ディスクを作製した。

[0053] [表1]

	実施例				比較例
	1	2	3	4	1
EPA-37	30	30	10	30	30
R-604	60	60	50	60	
イルガキュアー651	9		7		
イルガキュアー184		9			9
イルガキュアー907				9	
FA-512A	30	30			30
PM-2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
M-315			10		
R-684					60
R-551			10		
UA-732	5	5	5	5	
粘度 (mPa.s 25℃)	500	490	530	520	

[0054] なお、表1中に略称で示した各組成は下記の通りである。また、表1中の組成を示す数字は重量部を表す。

EPA-37:ビスフェノールAジクリシジルエーテルジアクリレート、日本化薬(株)社製

R-604:ヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジアクリレート、日本化薬(株)社製

イルガキュアー651:2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)社製

イルガキュアー184:1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)社製

イルガキュアー907:2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)社製

FA-512A:ジシクロペンタジエンオキシエチルアクリレート、日立化成(株)社製

PM-2:エチレンオキシド変性リン酸ジメタクリレート、日本化薬(株)社製

M-315:トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、東亜合成(株)社製

R-684:トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、日本化薬(株)社製

R-551:EO(エチレンオキシド)変性ビスフェノールAジアクリレート、日本化薬(株)社製

UA-732:ポリエーテル系ウレタンアクリレート、日本化薬(株)社製

[0055] 試験例

実施例または比較例で得られた貼り合せ光ディスクを以下の方法で評価した。

[0056] 1. 耐久性試験前後の反射膜外観(DVD-9、DVD+R共通)

得られた貼り合せ光ディスクを、80℃、85%RH(相対湿度)の環境下、500時間及び700時間放置した。目視による反射膜の状態を観察した。観察した結果を以下の基準により評価し、表2に示した。

○・・・接着直後と比較し、700時間後の評価において全反射膜及び半透明反射膜の状態に変化が見られない。

△・・・接着直後と比較し、500時間後の評価では全反射膜及び半透明反射膜の状態に変化が見られないが、700時間後の評価では全反射膜及び半透明反射膜に変色またはピンホールが多く見られる。

×・・・接着直後と比較し、500時間後の評価で全反射膜及び半透明反射膜に変色または、ピンホールが多く見られる。

[0057] 2. 耐久性試験前後の光ディスク電気信号

DVD-9

得られた貼り合せ光ディスクを、80℃、85%RHの環境下、700時間放置した。DVDデータ信号測定装置AECO社製DVD-2000を用いて、耐久性試験後の貼り合せ光ディスクの電気信号を評価した。

システムジッター、PIエラーは光ディスクの電気信号のひとつであり、これらの数値が

高いほど、貼り合せ光ディスクのデータが劣化していることを示す。

○・・・システムジッター値8.0以下、且つ、PIエラー値250以下。

△・・・システムジッター値8.1～9.0、且つ、PIエラー値251～350。

×・・・システムジッター値9.1以上、且つ、PIエラー値351以上。

DVD+R

得られた貼り合せ光ディスクを、80℃、85%RH環境下、480時間放置した。DVDデータ信号測定装置AUDIO DEV. 社製DVD-CATS SA-300を用いて、耐久性試験後の貼り合せ光ディスクの電気信号を評価した。

チルトジッター、PISum8は光ディスクの電気信号のひとつであり、これらの数値が高いほど、貼り合せ光ディスクのデータが劣化していることを示す。

○・・・チルトジッター値8.0以下、且つ、PISum8値250以下。

△・・・チルトジッター値8.1～9.0、且つ、PISum8値251～350。

×・・・チルトジッター値9.1以上、且つ、PISum8値351以上。

[0058] 3. 反射膜との密着性評価

DVD-9

得られた貼り合わせ光ディスクの反射膜と光ディスク基板との接着剤による密着強度を評価した。評価は得られた貼り合わせ光ディスクの貼り合わせ界面部にカッターで深さ5mm程度の小さな切込みを入れ、その切込みから貼り合わせ光ディスクを指で剥離し、剥離した後の反射膜の状態の観察による。

○・・・密着性に優れ、剥離の際に半透明反射膜または全反射膜の半分以上がポリカーボネート基板より剥離した。

△・・・密着性が不十分で、剥離の際に半透明反射膜または全反射膜の一部しかポリカーボネート基板から剥離しなかった。

×・・・密着性は弱く反射膜のほとんどがポリカーボネート基板から剥離しなかった。

DVD+R

得られた貼り合わせ光ディスクの反射膜と光ディスク基板との接着剤による密着強度を評価した。評価は得られた貼り合わせ光ディスクの貼り合わせ界面部にカッターで深さ5mm程度の小さな切込みを入れ、その切込みから貼り合わせ光ディスクを指

で剥離し、剥離した後の反射膜の状態を観察した。

○・・・密着性に優れ、剥離の際に全反射膜の半分以上が色素層との界面より剥離した。

△・・・密着性が不十分で、剥離の際に全反射膜の一部しか色素層との界面から剥離しなかった。

×・・・密着性は弱く反射膜のほとんどが色素層との界面から剥離しなかった。

DVD-Rでの評価結果を表2に記載する。

[0059] [表2]

	実施例				比較例
	1	2	3	4	1
1. 耐久性試験前後の反射膜外観	○	○	○	○	○
2. 耐久性試験前後の光ディスク電気信号	○	○	○	○	○
3. 反射膜との密着性評価	○	○	○	○	×

DVD+Rでの評価結果を表3に記載する。

[0060] [表3]

	実施例				比較例
	1	2	3	4	1
1. 耐久性試験前後の反射膜外観	○	○	○	○	○
2. 耐久性試験前後の光ディスク電気信号	○	○	○	○	○
3. 反射膜との密着性評価	○	○	○	○	×

[0061] 表2及び表3の結果は、環状エーテル構造を有するジ(メタ)アクリレート化合物を含む本発明組成物を用いて接着した光ディスクは、特に反射膜と紫外線硬化物との密着性に優れることを示している。

産業上の利用可能性

[0062] 本発明組成物(紫外線硬化型樹脂組成物)を用いて光ディスク基板を接着すること

により、銀または銀合金の半透明反射膜または全反射膜を使用した貼り合わせ光ディスクにおいて、金を半透明反射膜とした従来の貼り合わせ光ディスクと同等の高い耐久性を得ることができ、更に半透明反射膜または全反射膜と接着剤硬化物との高い密着強度を得ることができる。また、DVD-R、DVD+R、DVD-RW、DVD+RW、DVD-RAM等のブランクDVDのうち、反射膜に銀または銀合金を使用したブランクDVDにおいて、保護コート使用時と同等の高い耐久性を得ることができ、更に金属反射膜と接着剤硬化物、及びポリカーボネート基板と接着剤硬化物との高い密着強度を得ることができる。高い密着強度によりDVDを繰り返し使用しても貼り合わせた光ディスクがはがれない。

請求の範囲

- [1] ビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート(A)、環状エーテル構造を有するジ(メタ)アクリレート化合物(B)及び光重合開始剤(C)を含有する接着剤組成物。
- [2] 更に、リン酸(メタ)アクリレート化合物(D)を含有する請求項第1項に記載の接着剤組成物。
- [3] 更に、ウレタン(メタ)アクリレート(E)を含有する請求第1項に記載の接着剤組成物。
- [4] ビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート(A)、環状エーテル構造を有するジ(メタ)アクリレート化合物(B)、光重合開始剤(C)、リン酸(メタ)アクリレート化合物(D)及びウレタン(メタ)アクリレート(E)を含有する請求の範囲第1項に記載の接着剤組成物。
- [5] 接着剤組成物全体に対して、重量%で
ビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート(A):1〜70%
環状エーテル構造を有するジ(メタ)アクリレート化合物(B):5〜75%
光重合開始剤(C):0.05〜20%及び
その他成分:残部
を含有する請求の範囲第1項に記載の接着剤組成物。
- [6] 環状エーテル構造を有するジ(メタ)アクリレート化合物(B)が、ヒドロキシ置換(C4〜C10)3級アルデヒド変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート若しくはその変性物である請求項第1項に記載の接着剤組成物。
- [7] 環状エーテル構造を有するジ(メタ)アクリレート化合物(B)が、ヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレートである請求項第6項に記載の接着剤組成物。
- [8] 2枚の光ディスク基板が請求項第1項〜第7項のいずれか1項に記載の接着剤組成物の硬化物により接着されている貼り合わせ光ディスク。
- [9] 光ディスク基板が、少なくとも、そのいずれか一方が銀または銀合金の全反射膜または半透明反射膜を有する光ディスク基板である請求項第8項に記載の貼り合わせ光ディスク。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011545

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09J4/02, C09J163/10, G11B7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09J4/02, C09J163/10, G11B7/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 9-31416 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 04 February, 1997 (04.02.97), Claims; Par. Nos. [0035] to [0044] & WO 96/34065 A1 & EP 768353 A1 & WO 97/40115 A1 & EP 835917 A1	1, 3, 5-9 2, 4
X Y	JP 10-7751 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 13 January, 1998 (13.01.98), Claims; Par. Nos. [0020] to [0023] (Family: none)	1, 3, 5-9 2, 4
Y	JP 2002-114949 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 16 April, 2002 (16.04.02), Claims (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 September, 2004 (17.09.04)

Date of mailing of the international search report
12 October, 2004 (12.10.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011545

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-49198 A (JSR Corp.), 20 February, 2001 (20.02.01), Claims; Par. Nos. [0052] to [0053] (Family: none)	1-9
Y	JP 2000-63446 A (JSR Corp.), 29 February, 2000 (29.02.00), Claims; Par. Nos. [0049] to [0051] & WO 2000/09620 A1	1-9
Y	JP 10-287718 A (JSR Corp.), 27 October, 1998 (27.10.98), Claims; Par. Nos. [0033] to [0036] & WO 98/36325 A1 & EP 960355 A2 & WO 2000/11097 A1 & EP 1112330 A2	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011545

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The matter common to claims 1-9 is "an adhesive composition (ultraviolet hardenable resin composition) comprising a bisphenol type epoxy (meth)acrylate (A), a di(meth)acrylate compound having cycloether structure (B) and a photopolymerization initiator (C)" recited in claim 1. However, search has revealed that the above common matter is not novel since the invention is one disclosed in the literature set forth in the attached sheet. Thus, the common matter is not special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2.

(Continued to extra sheet.)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011545

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Since there exists no other common matter which can constitute a special technical feature, it does not appear that claims 1-9 are directed to a group of inventions linked with each other so as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09J 4/02, C09J163/10, G11B 7/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09J 4/02, C09J163/10, G11B 7/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 9-31416 A (日本化薬株式会社) 1997. 02. 04, 特許請求の範囲, 【0035】-【0044】 &WO 96/34065 A1 &EP 768353 A1 &WO 97/40115 A1 &EP 835917 A1	1, 3, 5-9 2, 4
X Y	J P 10-7751 A (日本化薬株式会社) 1998. 01. 13, 特許請求の範囲, 【0020】-【0023】 (ファミリーなし)	1, 3, 5-9 2, 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 09. 2004

国際調査報告の発送日

12.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄和

4 V

8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-114949 A (日本化薬株式会社) 200 2.04.16, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2001-49198 A (ジェイエスアール株式会社) 2 001.02.20, 特許請求の範囲, 【0052】-【005 3】 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2000-63446 A (ジェイエスアール株式会社) 2 000.02.29, 特許請求の範囲, 【0049】-【005 1】 &WO 2000/09620 A1	1-9
Y	JP 10-287718 A (ジェイエスアール株式会社) 19 98.10.27, 特許請求の範囲, 【0033】-【0036】 &WO 98/36325 A1 &EP 960355 A2 &WO 2000/11097 A1 &EP 1112330 A2	1-9

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-9に共通な事項は、請求の範囲1に記載された「ビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート(A)、環状エーテル構造を有するジ(メタ)アクリレート化合物(B)及び光重合開始剤(C)を含有する接着剤組成物。」であるが、国際調査の結果、上記共通の事項は、別紙に記載された文献に開示された発明であり、新規性を有しておらず、PCT施行規則13.2における特別な技術的特徴であるとはいえない。

また、他に特別な技術的特徴となりうる共通の事項が存在するものとも認められないから、請求の範囲1-9が、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であると認めることができない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。